

В. С. Никитин, Т. Н. Останина,
В. М. Рудой, А. С. Фарленков

Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: nikitin-viacheslav@mail.ru

Динамика электрокристаллизации дендритных осадков цинка в гальваностатическом и потенциостатическом режимах

В работе исследована динамика роста дендритных осадков цинка в гальваностатическом и потенциостатическом режимах из электролита, содержащего 0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л $NaOH$. Показано, что в гальваностатических условиях наблюдается снижение скорости удлинения дендритов и изменение структуры осадка с дендритной на компактную, сопровождающееся ростом плотности и уменьшением пористости по толщине. В потенциостатических режимах дендриты растут с постоянной скоростью и структура осадка мало меняется. Полученные результаты подтверждены электронно-микроскопическими исследованиями морфологии частиц цинка.

Ключевые слова: электрокристаллизация, цинк, дендриты, электрохимия.

© Никитин В. С., Останина Т. Н., Рудой В. М., Фарленков А. С., 2015

Введение

Электролитические осадки цинка обладают уникальной дендритной структурой и высокой чистотой, а порошки, получаемые из них, используют в самых различных отраслях техники (производство аккумуляторов и цинконаполненных композиционных материалов). Структурные свойства таких осадков, получаемых электролизом водных растворов, претерпевают изменения после снятия с электрода, но морфология частиц, которая закладывается на стадии электролиза, остается неизменной после операций по обработке будущего по-

рошка [1]. В связи с этим для получения электролитических порошков с заданными свойствами необходимо знать, как влияют режимы осаждения на структурные свойства (плотность, пористость, удельную поверхность и т. д.) осадка непосредственно в процессе его формирования *in situ* [2]. Варьируя условия электроосаждения (режим, задаваемый ток или потенциал, концентрацию разряжающихся ионов, добавки ПАВ), можно получать порошки с разнообразной структурой.

Целью настоящей работы является исследование динамики процес-

са электрокристаллизации и свойств дендритных осадков цинка в условиях

задания постоянного тока и постоянного потенциала.

Методика эксперимента

Для изучения динамики развития дендритных осадков цинка была использована установка, позволяющая одновременно регистрировать изменение потенциала (или тока), проводить видеозапись роста осадка и фиксировать объем выделяющегося водорода. В центр цилиндрической ячейки подводился штырьковый катод высотой 1 см, изготовленный из цинковой проволоки диаметром 2 мм. По краю ячейки располагали кольцевой цинковый анод. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата Solartron 1280 С. Потенциал измеряли относительно цинкового электрода сравнения. Осадки получали из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л $NaOH$, при задании постоянного тока и постоянного потенциала. Поляризующий ток

в шесть раз превышал величину предельного диффузионного тока. При использовании потенциостатических условий поддерживали постоянное перенапряжение $-0,38$ В, которое соответствовало уровню диффузионных ограничений гальваностатического электролиза. Анализ видеозаписи процесса роста осадка позволил установить зависимость толщины слоя дендритного осадка от времени и рассчитать габаритный объем осадка. По данным волюмометрических измерений определяли выход по току водорода и цинка, что позволило рассчитать изменение массы осадка в процессе электроосаждения. Микроструктурные исследования осадков проводили на растровом электронном микроскопе Mira 3 LMU в лаборатории ИВТЭ УрО РАН.

Результаты и обсуждение

В гальваностатических условиях вследствие высокой плотности тока скорость образования ад-атомов высока. Доставка разряжающихся ионов к поверхностям малого радиуса (неровностям и кристаллитам) облегчена вследствие реализации механизма сферической диффузии, поэтому разряд ионов цинка преимущественно протекает на выступах, а затем на вершинах ветвей дендритов. Происходит удлинение существующих и зарождение новых ветвей. Вследствие образования множества ветвей поверхность, на которой протекает разряд ионов металла, увеличивается, а плотность

тока снижается. При этом скорость удлинения дендритов во времени (рис. 1) и абсолютная величина перенапряжения (рис. 2, кривая 1) постепенно уменьшаются. После спада диффузионных ограничений меняется механизм процесса, частицы на внешней поверхности осадка утолщаются. После 35 мин электролиза скорость роста дендритов резко падает, а абсолютная величина перенапряжения выходит на постоянное значение (рис. 2, кривая 1).

При задании постоянного перенапряжения в течение всего электролиза сохраняется высокий уровень затруднений по доставке разряжающихся ио-

нов. Развитие активной поверхности, на которой реализуется электрохимический процесс, приводит к увеличению силы тока в процессе электролиза (рис. 2, кривая 2). В результате дендриты удлиняются с более высокой и мало меняющейся во времени скоростью, по сравнению с электроосаждением на постоянном токе (рис. 1).

Дифференциальный выход по току цинка, характеризующий соотношение скоростей процессов восстановления металла и водорода, растет в процессе электролиза в гальваностатических условиях (рис. 3), что связано с увеличением поверхности осадка и снижением истинной плотности тока. В момент спада перенапряжения и достижения предельной диффузионной плотности тока водород перестает выделяться, и выход по току стремится к единице. В условиях задания постоянного потенциала выход по току мало изменяется во времени и не превышает 93 % (рис. 3).

В качестве параметров, характеризующих структуру осадка, определяли дифференциальную плотность ρ_{oc} и дифференциальную пористость осадка $d\beta$, которые рассчитывали по изменению массы металла и габаритного объема осадка за фиксированный промежуток времени. Дифференциальные характеристики позволяют оценить изменение соответствующих структурных свойств дендритов в процессе осаждения.

Как видно на рис. 4, осадки обладают малой плотностью. При задании постоянного тока интегральная плотность осадка растет по мере спада активного роста дендритов, а в режиме постоянного потенциала она незна-

чительно уменьшается со временем. Однако величина интегральной плотности является усредненной характеристикой, поэтому она малоинформативна.

Дифференциальная плотность позволяет оценить изменение структурных свойств дендритов в процессе осаждения. По толщине осадков, полу-

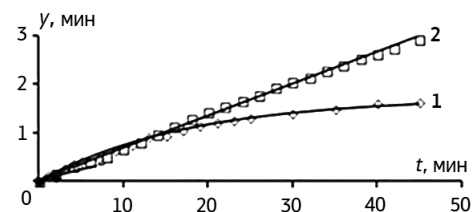


Рис. 1. Изменение длины дендритов цинка во времени при гальваностатическом (1) и потенциостатическом (2) режимах

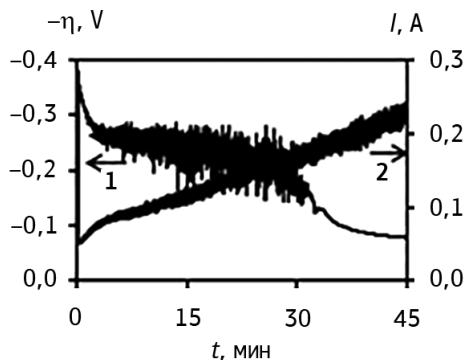


Рис. 2. Изменение перенапряжения и силы тока во времени при гальваностатическом (1) и потенциостатическом (2) режимах

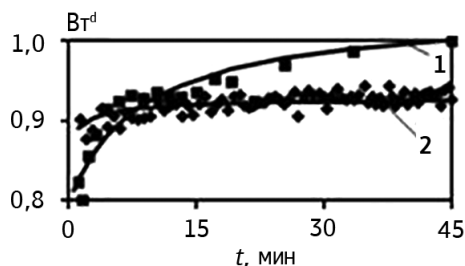


Рис. 3. Изменение дифференциального выхода по току при гальваностатическом (1) и потенциостатическом (2) режимах

ченных в потенциостатических условиях, плотность мало меняется (рис. 5, кривая 2), что свидетельствует об однородной структуре частиц. Тогда как при электроосаждении дендритов в гальваностатических условиях плот-

ность постепенно увеличивается, а затем резко возрастает (рис. 5, кривая 1), что связано со срастанием отдельных ветвей дендритов и образованием скорлупы.

Полученные осадки обладают высокой пористостью (рис. 6), которая уменьшается в гальваностатических условиях по мере прекращения активного роста дендритов (рис. 6, кривая 1)

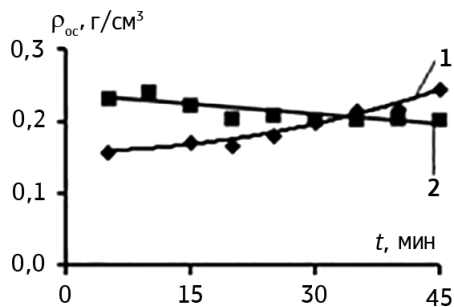


Рис. 4. Изменение интегральной плотности во времени при гальваностатическом (1) и потенциостатическом (2) режимах

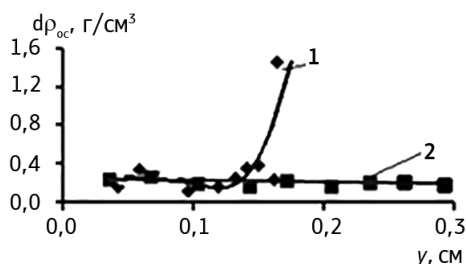


Рис. 5. Изменение плотности по толщине дендритных осадков цинка при гальваностатическом (1) и потенциостатическом (2) режимах

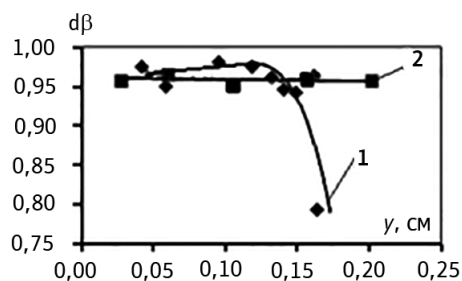
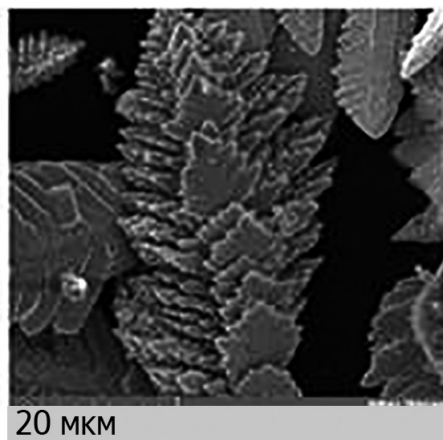
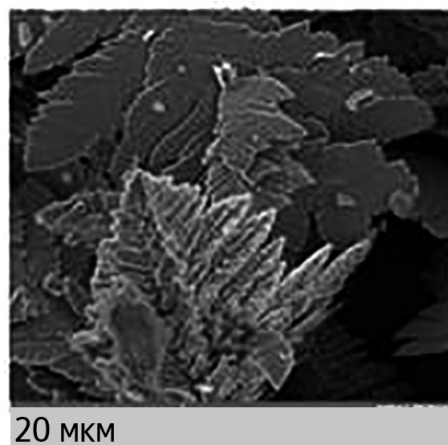


Рис. 6. Изменение пористости по толщине дендритных осадков цинка при гальваностатическом (1) и потенциостатическом (2) режимах



a



б

Рис. 7. Микрофотографии цинковых дендритных осадков, полученных в гальваностатическом (а) и потенциостатическом (б) режимах. Время получения осадков 10 мин

и практически не меняется при постоянном потенциале (рис. 6, кривая 2).

Исследования морфологии частиц дендритных осадков были проведены с помощью растрового электронного микроскопа. На микрофотографиях с разрешающей способностью 20 мкм

видно, что на начальном этапе электролиза (10 мин.) размер отдельных частиц (радиус вершины) мало отличается у осадков, полученных в исследуемых режимах (рис. 7, а, б). Частицы похожи как по размеру, так и по форме, напоминающей листья папоротника.

Заключение

Динамика роста дендритных электролитических осадков цинка существенно зависит от режима поляризации. В гальваностатических условиях наблюдается постепенное снижение скорости удлинения дендритов и изменение структуры осадка с дендритной на компактную: возрастает плот-

ность и снижается пористость. Тогда как в потенциостатическом режиме дендриты растут с постоянной скоростью, а рыхлый осадок по всей толщине имеет однородную структуру. Результаты исследований подтверждены микрофотографиями осадков.

1. Neikov O. D., Nabojchenko S. S., Murashova I. B., Gopienko V. G., Frishberg I. V., Lotsko D. V. Handbook of non-ferrous metal powders. Technologies and applications. Elsevier, London, N-Y, Amsterdam, 2009. 634 pp.
2. Patrushev A. V., Ostanina T. N., Rudoy V. M. Electrochemical methods for the determination of surface area of dendritic deposits, Physycal chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes: materials of XVI Russian conference. Publishing house of the Ural University, Ekaterinburg, 2013.